

«Утверждаю»

зам. директора ИОНХ РАН

Чл.-корр. РАН Жижин К.Ю.

« 30 марта » 2017 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Фазовые равновесия в системе $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при сверхкритических параметрах и подавление кристаллизации солей в гидротермальных проточных процессах» выполнена в лаборатории химии растворов и водно-солевых систем и в лаборатории металлокомплексного катализа ИОНХ РАН.

В период подготовки диссертации соискатель Макаев Сергей Владимирович обучался в очной аспирантуре и по окончании аспирантуры работал в должности научного сотрудника в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

В 2008 г. окончил Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова по специальности «химия».

Макаев С.В. 16.06.2008 поступил в очную аспирантуру ИОНХ РАН со сроком обучения 3 года по 15.06.2011. Удостоверение о сдаче кандидатских экзаменов № 8/17 выдано 02 февраля 2017 г. Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

Научный руководитель:

Валяшко Владимир Михайлович, доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории металлокомплексного катализа

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

Выписка из протокола №1
заседания расширенного коллоквиума лаборатории химии обменных
кластеров ИОНХ РАН от 7 февраля 2017 г.

ПРИСУТСТВОВАЛИ: д.х.н., проф. Пасынский А.А. (председатель коллоквиума), д.х.н. Валяшко В.М. (научный руководитель работы), д.х.н., проф. Губин С.П., д.х.н., проф. Буслаева Е.Ю., д.х.н., проф. Родникова М.Н., член-корр. РАН, д.х.н. Гехман А.Е., д.х.н. Лященко А.К., д.х.н. Данилов В.П., к.х.н. Урусова М.А., к.х.н. Солонина И.А., асп. Соловьева А.Ю. (секретарь коллоквиума).

Всего 12 человек, из них 8 докторов наук.

СЛУШАЛИ: доклад Макаева С.В. на тему «Фазовые равновесия в системе $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при сверхкритических параметрах и подавление кристаллизации солей в гидротермальных проточных процессах».

В обсуждении доклада приняли участие: д.х.н. Пасынский А.А., д.х.н. Лященко А.К., д.х.н., проф. Родникова М.Н., д.х.н. Валяшко В.М., д.х.н. Губин С.П., д.х.н. Данилов В.П.

По докладу заданы следующие вопросы:

1. зав. лабораторией структуры водных растворов, д.х.н. Лященко А.К.

Ведь Вы добавляете к Вашей соли вторую соль с одноименным ионом. Почему появляется обратный эффект? С помощью добавочного раствора одноименного иона повышается растворимость (отсутствие закупорки), хотя

должно быть наоборот. Почему наблюдается «всаливание», а не «высаливание»?

2. гл. н.с., д.х.н. Губин С.П.

В реальной системе при использовании СКВО будут присутствовать инертные органические растворители. Что будет, если в систему будет введен (5-7 % мас.) инертные органический растворитель, куда сместиться равновесие? Примеры растворителей — бензол, керосин, ксилол.

3. зав. лабораторией химии обменных кластеров, д.х.н. Пасынский А.А.

Повторите формулировку идеи. Для чего делалась эта работа и почему выбрана данные условия и исходные вещества?

4. зав. лабораторией химии обменных кластеров, д.х.н. Пасынский А.А.

Почему был выбран именно BaCl_2 ?

5. зав. лабораторией химии обменных кластеров, д.х.н. Пасынский А.А.

Зачем в установке использовалась ртуть?

6. гл. н.с., д.х.н. Губин С.П.

Пары ртути присутствуют в системе или нет? Они как-то влияют на равновесия или давление?

7. зав. лабораторией химии обменных кластеров, д.х.н. Пасынский А.А.

Что вы называете гидротермальным растворителем?

Были высказаны пожелания по оформлению презентации.

На все вопросы и замечания были даны исчерпывающие ответы.

Оценка выполненной соискателем работы.

В рамках диссертационной работы Макаевым Сергеем Владимировичем выполнен анализ современных литературных сведений о свойствах и аномалиях водно-солевых растворов в жидком, газовом и сверхкритическом (флюидном) состояниях. Приведены сведения о классификации всех двойных систем с компонентами различной летучести и разделению их на два больших типа по фазовому поведению. Представлены данные о фазовых переходах в интересующем нас интервале температур и давлений для использованных

В экспериментальной части рассмотрены различные статичные и проточные установки, использованные в процессе выполнения работы. Для каждой установки дано описание методик изучения фазовых превращений при повышенных температурах и давлениях.

Сверхкритические флюидных технологий являются современным этапом развития химической промышленности в области извлечения, переработки и синтеза новых материалов. Поэтому **актуальной задачей** физической химии является исследование особенностей фазового поведения многокомпонентных смесей в окрестности критических параметров летучих компонентов в статических и проточных условиях. В статических условиях изучена тройная система $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ и построена фазовая диаграмма, которая принадлежит к новому, неисследованному ранее типу. На основании проделанных экспериментов в проточных условиях могут быть даны рекомендации по устранению закупоривания в проточных системах СКВО.

В диссертации Макаева Сергея Владимировича «Фазовые равновесия в системе $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при сверхкритических параметрах и подавление кристаллизации солей в гидротермальных проточных процессах» поставлены и решены актуальные задачи современной физической химии, связанные с изучением ряда водно-солевых систем при до- и сверхкритических параметрах состояния.

Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

Личный вклад состоял в обзоре литературных источников по тематике диссертации, реконструкции двух типов гидротермальных реакторов и разработке проточной установки, использовании этих установок для получения экспериментальных данных о водно-солевых системах при повышенных температурах и давлениях, а также в обработке и интерпретации полученных данных и подготовке материалов исследований к публикации.

Степень достоверности результатов приведенных исследований.

Результаты исследований, полученные на реконструированных и разработанной установке, являлись воспроизводимыми и не противоречивыми, а точность измерения параметров состояния проверялась калибровкой по известным табличным значениям температур и давлений для ряда соединений. Достоверность экспериментальных данных, полученных Макаевым С.В. в процессе подготовки диссертации, подтверждается их обсуждением на российских и международных конференциях.

Научная новизна работы:

1. Впервые исследована диаграмма состояния тройной системы $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах 380–530 °С и давлениях до 150 МПа. В данной системе двойная подсистема $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ принадлежит к 1-му типу без расслаивания, а подсистема 2-го типа $\text{BaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ осложнена явлениями расслаивания не только в СК условиях (при температурах выше 485 °С), но и при температурах вблизи критической точки воды (380–385 °С), т. е. ниже двухфазной СК флюидной области фл-тв $_{\text{BaCl}_2}$.

2. Впервые показано постепенное превращение несмешивающихся ненасыщенных жидких растворов в газово-жидкие смеси (г=ж) через критические явления (ж₁=ж₂, г=ж) и гомогенные СК флюидные растворы при добавлении NaCl в тройной системе $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и соответствующем изменении параметров состояния.

3. Обнаружено, что температурный коэффициент растворимости (ТКР) BaCl_2 при повышенных температурах существенно изменяется при добавлении сильных электролитов (например, NaCl). При давлениях пара отрицательный знак ТКР BaCl_2 в разбавленных растворах NaCl становится положительным при увеличении содержания электролита и появлении в растворе структуры ионных связей.

4. Показано, что при сверхкритических условиях наличие солей 2-го типа приводит к образованию солевых пробок в проточных условиях, однако добавление солей 1-го типа вызывает увеличение растворимости солей 2-го типа и растворение закупорки. Исследовано фазовое поведение систем K_2SO_4

– $\text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температурах до $500\text{ }^\circ\text{C}$ и давлениях пара в проточных условиях и впервые показано, что при содержании соли 1-го типа (KCl , K_2CO_3 и NaCl) в растворе в 3-7 раз выше соли 2-го типа исчезают солевые пробки, содержащие 0.25-0.28 % мол. K_2SO_4 , Na_2SO_4 и NaF .

Практическая значимость:

– изучение фазовой диаграммы системы $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при СК температурах позволяет подтвердить общую закономерность, обнаруживающую повышение растворимости солей 2-го типа при увеличении ионной силы добавлением электролитов 1-го типа («гидротермального растворителя»).

– устранение солевых пробок в реакторной зоне в проточных системах может быть осуществлено в водных растворах, содержащих 0.3 % мол. K_2SO_4 , Na_2SO_4 и NaF (соли 2-го типа) при пятикратном превышении концентрации KCl , K_2CO_3 и NaCl (соли 1-го типа) и при скоростях потока раствора 5 мл/мин. Выявленные концентрации солей 1-го типа, добавки которых позволяют избежать образование солевых пробок, могут быть рекомендованы для проточных реакторов в системах сверхкритического водного окисления.

Ценность научных работ соискателя заключается в:

разработке новой и усовершенствовании имеющихся установок для изучения фазовых равновесий и превращений при повышенных параметрах состояния (температура до $550\text{ }^\circ\text{C}$, давление до 200 МПа) для изучения критических явлений в газовой-жидких растворах и несмешивающихся жидкостях.

экспериментальном исследовании фазовых равновесий многокомпонентных систем в сверхкритической области и получении фазовой диаграммы $\text{BaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, которая демонстрирует различные варианты трансформации насыщенных и ненасыщенных твердой фазой паровых, жидких и сверхкритических флюидных растворов.

анализе влияния условий опыта (давления, температуры, скорости потока) на осаждение солей в проточном реакторе в градиентных условиях и возможность устранения закупоривания проточных реакторов плохо растворимыми солями в СК условиях.

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Макаева Сергея Владимировича «Фазовые равновесия в системе $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при сверхкритических параметрах и подавление кристаллизации солей в гидротермальных проточных процессах» соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (отрасль наук — химические), а именно по пункту 5. Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Результаты работы полностью опубликованы в 3 статьях в журналах из перечня рецензируемых научных журналов, включенных Высшей аттестационной комиссией России в список изданий, рекомендуемых для опубликования основных научных результатов диссертации на соискание ученой степени кандидата наук, 11 тезисов российских и международных конференций.

1. Макаев, С.В. Исследование явлений солеотложения из гидротермальных растворов в проточном реакторе / С.В. Макаев, Т.М. Битохов, К.Г. Кравчук, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010. – Т. 5. – N 4. – С. 75-89
2. Урусова, М.А. Исследование фазовой диаграммы системы $\text{BaCl}_2\text{ – NaCl – H}_2\text{O}$ при температурах до 530 °С и давлениях до 150 МПа / М.А. Урусова, С.В. Макаев, Е.В. Малеева, Н.С. Иванова, В.М. Валяшко // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2011. – Т. 6. – N 2. – С. 92-113
3. Систер, В.Г. Возможность получения биодизеля в сверхкритических условиях / В.Г. Систер, Е.М. Иванникова, А.Е. Гехман, В.М. Валяшко, С.В. Макаев // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. – N 11. – С. 46-48
4. Малеева, Е.В., Сверхкритические фазовые равновесия в системе $\text{BaCl}_2\text{ – NaCl – H}_2\text{O}$ / Е.В. Малеева, С.В. Макаев, М.А. Урусова, В.М. Валяшко //

Тезисы докладов V Международной научно-практической конференции "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации", Суздаль. – 2009. – С. 89

5. Макаев, С.В. Сверхкритические фазовые равновесия в системе $BaCl_2-NaCl-H_2O$ при температурах до 530 °С и давлениях до 150 МПа / С.В. Макаев, Е.В. Малеева, Н.С. Иванова, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Тезисы докладов IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, Пермь. – 2010. – С. 211

6. Макаев, С.В. Влияние добавок хорошо растворимых электролитов на явления солеотложения в сверхкритических флюидах / С.В. Макаев, Т.М. Битохов, К.Г. Кравчук, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Тезисы докладов IX Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, Пермь. – 2010. – С. 291

7. Макаев, С.В. Исследование фазовых переходов в тройной системе $BaCl_2-NaCl-H_2O$ при высоких температурах и давлениях / С.В. Макаев, Е.В. Малеева, Н.С. Иванова, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Тезисы докладов XVI Российского совещания по экспериментальной минералогии, Черноголовка. – 2010. – С. 174

8. Макаев, С.В. Тройные водно-солевые системы при повышенных температурах и давлениях – гетерогенизация сверхкритических флюидов и особенности критических явлений / С.В. Макаев, М.А. Урусова, Н.С. Иванова, В.М. Валяшко // Сборник трудов ежегодной научной конференции-конкурса ИОНХ РАН, Москва. – 2010. – С. 126

9. Макаев, С.В. Исследование сверхкритических фазовых равновесий в тройной системе $BaCl_2-NaCl-H_2O$ / С.В. Макаев, Е.В. Малеева, Н.С. Иванова, М.А. Урусова, В.М. Валяшко // Тезисы докладов I конференции молодых ученых ИОНХ РАН, Москва. – 2011.

10. Макаев, С.В. Строение фазовой диаграммы тройной системы $BaCl_2-NaCl-H_2O$ при высоких температурах и давлениях / С.В. Макаев, М.А. Урусова, Н.С. Иванова, В.М. Валяшко // Тезисы докладов VI Международной научно-практической конференции "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации", Листвянка. – 2011. – С. 232-233

11. Макаев, S.V. Heterogenization of supercritical fluid and solubility in ternary system $BaCl_2-NaCl-H_2O$ / S.V. Makaev, E.V. Maleeva, N.S. Ivanova, M.A. Urusova, V.M. Valyashko // Proceedings of the XVIII International Conference on chemical thermodynamics in Russia, Samara. – 2011.

12. Макаев, С.В. Процессы солеотложения в проточных водно-солевых системах в связи с проблемами сверхкритического водного окисления / С.В. Макаев, В.М. Валяшко // Тезисы докладов VII Международной научно-практической конференции "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации", Зеленоградск. – 2013. – С. 177-178

13. Макаев, С.В. Влияние органических растворителей на процессы солеотложения в водно-солевых системах в процессах СКВО / С.В. Макаев, В.М. Валяшко, Н.С. Иванова // Тезисы докладов X Международного

Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, Самара. – 2013. – С. 252-255

14. Макаев, С.В. Влияние добавок солей на процесс сверхкритического гидролиза биомассы микроводорослей / С.В. Макаев, В.М. Валяшко, Н.С. Иванова // Тезисы докладов VIII Международной научно-практической конференции "Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации", Зеленоградск. – 2015. – С. 296-298

Диссертационная работа «Фазовые равновесия в системе $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при сверхкритических параметрах и подавление кристаллизации солей в гидротермальных проточных процессах» Макаева Сергея Владимировича рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

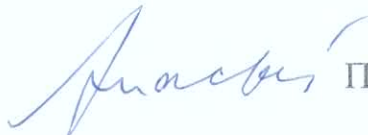
Заключение принято на заседании расширенного коллоквиума лаборатории химии обменных кластеров ИОНХ РАН от 7 февраля 2017 г.

Присутствовало на заседании 12 человек.

Результаты голосования: «за» - 12 чел., «против» - 0 чел., воздержались - 0 чел., протокол от 7 февраля 2017 г.

Протокол № 1 от 7 февраля 2017 г.

Председатель коллоквиума лаборатории химии обменных кластеров Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук., доктор химических наук, проф.

 Пасынский А.А.

Ученый секретарь коллоквиума лаборатории химии обменных кластеров, асп.

 Соловьева А.Ю.